

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia instituut

ALAR HEINSAAR

**Temperatuuri, hapniku osarõhu ja katoodi potentsiaali mõjust
tahkeoksiidkütuseelemendi katoodi parameetritele - *in situ*
röntgendifraktsioonanalüüsi ja impedantsspektroskoopia
meetoditel**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Indrek Kivi

Tartu 2013

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE.....	5
1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE).....	5
1.2 Röntgendifraktsioonanalüüs.....	7
1.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.....	11
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	15
2.1 Poolelementide valmistamine	15
2.2 Poolelementide mõõtmised	16
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	18
3.1 Skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) pildid	18
3.2 Sünteesitud pastade impedantsspektroskoopiline analüüs	18
3.3 Valmistatud elektrodide röntgendifraktsioonanalüüs.....	22
4. KOKKUVÕTE.....	28
5. TÄNUAVALDUSED.....	29
6. SUMMARY.....	30
KASUTATUD KIRJANDUS	31

SISSEJUHATUS

Esimene kütuseelement (KE) konstrueeriti 1839. aastal *sir* William Rober Grove poolt [1]. Materjaliteaduse ja tehnoloogia areng võimaldasid valmistada esimese tahketel oksiididel töötava seadme saksa teadlastel J. Weissbart'il ja R. Ruka'l aga alles 1962. aastal. Tahkeoksiidse kütuseelemendi (TOKE) kui keemilist energiat elektrienergiaks muundava seadme tõstavad teiste energia muundamise seadmete ees esile kõrge muundamise efektiivsus ja keskkonnasõbralikkus [2]. Energia muundamises suurimaks probleemiks olevate NO_x , SO_x ja muude keskkonnale kahjulike põlemisproduktide puudumine ja suur kasutegur tõstavad kiiremas tempos ühiskonna huvi KE tehnoloogia vastu innustades lahendama antud tehnoloogias tihti esinevaid puudusi.

Negatiivseks küljeks on TOKE-de tundlikkus järskudele temperatuuri muutustele ja välistele mehhaanilistele jõududele, samuti elektroodidel tekkinud mittesoovitavad faasiliselt isoleerivad ühendid. Veelgi enam, kõrge töötemperatuurist tingitud võimalus muutusteks materjalide kristallstruktuuris mõjutab oluliselt seadme pikaajalist käitumist. Seda olulisem on koguda teadmisi TOKEs kasutatavate materjalide struktuuriliste ja keemiliste omaduste kohta, et tõsta seadme töökindlust. Tuginedes pikaajalistele uuringutele sobivate materjalide leidmisel aga ka juba töötavate katsesüsteemide optimeerimise tulemustele annab kogutud informatsioon lootust, et antud tehnoloogia jõuab varsti laialdasemalt igapäevaellu.

Seadme elektrokeemilisest sisetakistusest tingitud suur potentsiaali langus leiab aset katoodil, mistõttu on just see elektrood kõitnud teadlaste tähelepanu seadme efektiivsuse suurendamisel [2]. Samuti on oluline elektroodi omaduste säilimine seadme tööaja vältel. Kuna kõrge töötemperatuur ja väga aktiivsed keskkonnatingimused võivad põhjustada ebasoovitavaid reaktsioone elektroodide pinnal ja seega mittesoovitavate elektrit halvasti juhtivate faaside tekkimist, tuleks põhjalikumalt vaadelda nende faktorite mõju materjalide struktuursetele muutustele. Mõistmaks elektroodidega toimuvaid kristallograafilisi ja keemilisi muutusi oleks elektroode vaja uurida võimalikult TOKE töötingimustele lähedastes olukordades.

Antud töös on uuritud *in situ* XRD meetodil katoodil toimuvaid protsesse ning analüüsitud seal asetleidvaid kristallvõre parameetrite muutusi. Lisaks füüsikalistele

muutustele elektroodi struktuuris karakteriseeriti antud proove ka elektrokeemiliselt, teostades selleks impedantsspektroskoopilist analüüsi. Katsete käigus varieeriti hapniku osarõhku, temperatuuri ning elektroodi polarisatsiooni *in situ* XRD tingimustes.

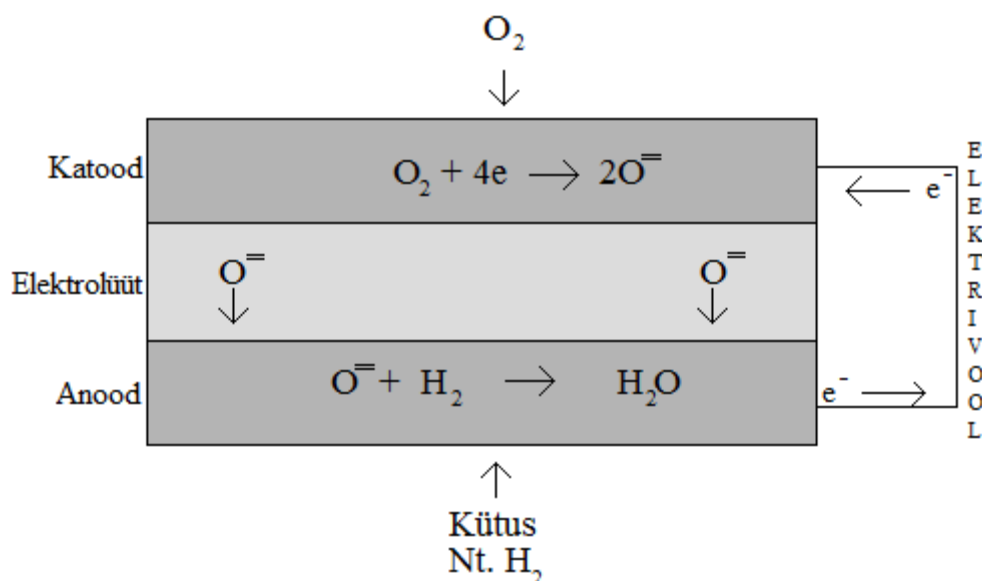
1. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE)

TOKE on hapnikioonjuhtivusel baseeruv keemilise energia elektrienergiaks muundamise seade. Tema põhikomponentideks on kaks elektroodi, mis asuvad tahke elektrolüüdi vastaskülgedel. Katalüütilised protsessid, mis TOKE-s toimuvad, on katoodil toimuv hapniku redutseerumine ning anoodil toimuv kütuse oksüdeerumine [3]. Hapniku ja kütuse erinevad osarõhud anoodi- ja katoodiruumis tekitavad elektroodidel potentsiaalierinevuse, mis on kirjeldatav Nernsti võrrandi abil:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1.1.1)$$

Nimetatud protsesside tulemusel välises vooluahelas tekkinud elektromotoorjõudu saab kasutada elektrienergia tootmiseks. Mööda välist vooluringi suunatakse elektronid uuesti katoodile hapniku redutseerimiseks. Kuna kütuse oksüdeerimise reaktsioon on eksotermiline ja seade toodab rohkem soojusenergiat, kui on vaja TOKE töötemperatuuri saavutamiseks ja hoidmiseks, siis tuleb liigne soojusenergia seadmest välja juhtida, mis võimaldab kasutada TOKE-t ka ruumide kütmiseks. Koos soojusenergiaga võib TOKE kütuse keemilise energia muudamise kasutegur ulatuda kuni 90%-ni.



Joonis 1. Tahkeoksiidse kütuseelemendi tööpõhimõtte lihtsustatud skeem.

Kõrge töötemperatuur ja keerulised keskkonnatingimused seavad TOKE-s kasutatavatele materjalidele väga kõrgeid nõudmisi. Lisaks peavad seadme eri osad täitma neile ettenähtud ülesandeid. Näiteks katood peab omama katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonis. Samas peab ta olema hea ioon- ja elektronjuht. Elektrolüüt kui separaator tohib omada ainult ioonjuhtivust. Takistamaks vesinikul difundeeruda katoodiruumi, ei tohi elektrolüüdis olla läbivaid poore. Elektrolüüdi ülesandeks on varustada anoodi oksiidioonidega. Anood peab sarnaselt katoodile olema ioon- ja elektronjuhtiv ning katalüütiliselt aktiivne. Anoodil toimub kütuse oksüdeerimine oksiidioonide toimetel.

Kuna elektroodidel asetleidvad reaktsioonid toimuvad gaasifaasi ja tahkise piirpinnal, siis on oluline saavutada elektroodide optimaalne poorsus. Ühelt poolt on vaja juhtida lähteaineid elektroodi pinnale (produkte pinnalt eemale), teisalt aga ei tohi poorsus vähendada elektroodi elektrit juhtivaid omadusi. Nii elektroodides kui elektrolüüdis kasutatavad materjalid peavad omama sarnast termilist paisumiskoefitsienti ning olema keemiliselt stabiilsed ka kõrgematel temperatuuridel.

Kuna TOKE-d töötavad kõrgetel temperatuuridel (873 – 1273 K), siis on kasutatavate kütuste valik lai [1,2]. Kuna temperatuur on piisavalt kõrge ning samas on tagatud ka katalüsaatori juuresolek, siis süsinik-süsinik sidemete lõhkumine toimub hõlpsasti, mistõttu võib TOKEs kasutada ka vesinikust suuremaid molekule (etaan, etanool, metaan jne).

TOKE tootmiskulude vähendamiseks ja degradatsiooniprotsesside aeglustamiseks tehakse suuri jõupingutusi töötemperatuuri alandamiseks. Kuna alla $T = 873$ K saab kasutada konstruktsioonimaterjalidena roostevaba terast, aitab see loobuda kallitest keraamilistest detailidest ning siiani kasutatud väärismetallist kontaktimaterjalidest. Põhiliselt vajab TOKE kõrget temperatuuri, et termiliselt aktiveerida oksiidioonide juhtivust läbi tahke elektrolüüdi ning kiirendada elektrokeemiliste reaktsioonide toimumist. Aktiveeritud tseeriumoksiidid on head elektrolüüdi kandidaadid eelkõige oma ioonjuhtivate omaduste poolest, ning seda juba mõõdukatel temperatuuridel (773 – 973 K) [2].

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (LSC) ja $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ (LSCF) perovskiidne keemiline koostis ja aatomite asetus määravad katoodi karakteristiklikud omadused. Tegemist on ABO_3 struktuuri tüübiga, kus A-asendi katiooni (lantaani) on dopeeritud kahevalentse iooniga

(stronstiumiga), et tekitada elektroonseid ja kristallograafilisi defekte ABO_3 võres. Defektide tagajärjel tekivad vakantsid, mille tulemusena muutub ka B katiooni oksüdatsiooniaste. B asendis on heterovalentne aatom (nt koobalt, raud), millel on vähemalt kaks stabiilset oksüdatsiooniastet. Katoodi elektronjuhtivus on määratud ära B asendi katiooni elektroonsete energiatega, kuna katiooni 3d ja oksiidiooni 2p orbitalide energiad peavad osaliselt kattuma. Ioonjuhtivus on samuti mõjutatud B asendis oleva katiooni elektroonsete omaduste poolest. Nimelt hapniku iooni liikumiseks tühjale vakantsile tuleb tal läbida kolme katiooni poolt moodustunud näiline tasand. Sõltuvalt katioonide elektrostaatilisest mõjust ja võimest muuta oma oksüdatsiooniastet, on määratud hapniku iooni energiabarjääri kõrgus vaheolekus. Kui oksiidioon läbib antud tasandit, siis toimub oksiidiooni ja B asendi katiooni vahel osaline elektronülekanne. Tulenevalt koobalti katioonide võimest suhteliselt lihtsalt oma oksüdatsiooniastet muuta, on LSC-le ja LSCF-ile omane kõrge termilise paisumiskoeffitsendi väärtus [4].

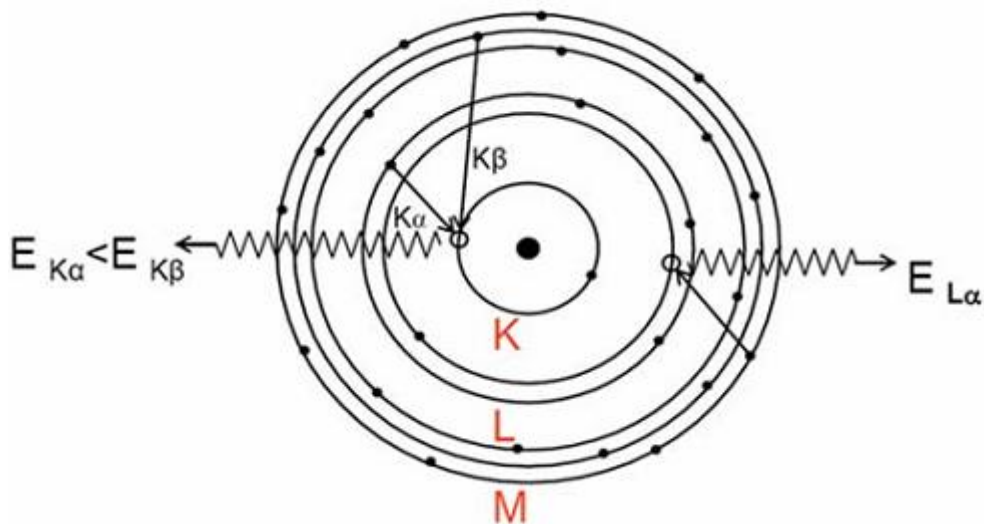
Enim uuritavateks materjalideks on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (LSC) ja $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ (LSCF). Antud materjalide kristallvõre tüübid sõltuvad A ja B asendi dopantide osakaalust, kuid kui $x = 0,4$ (LSC) ja $y = 0,8$ (LSCF) korral on tegemist romboedrilise struktuuriga [4].

LSC soojuspaisumistegur $SPT = 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. See aga ei soodusta LSC paakumist gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidist (GDC) elektrolüüdiga ($SPT = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Seepärast viiakse katoodi materjali võresse B-asendisse raua katioone, mis vähendavad materjali soojuspaisumistegurit. LSCF materjali SPT väärtused sõltuvad dopandi kogusest, olles $y = 0,8$ juures $SPT = 12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]. Märkimist väärib ka asjaolu, et sobivama SPT -ga katoodi materjali elektron- ja ioonjuhtivuse väärtused on väiksemad (temperatuuril $T = 1073 \text{ K}$ on $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ elektronjuhtivus 300 Scm^{-1} ning ioonjuhtivus on $1,02 \text{ Scm}^{-1}$). LSC materjali korral on mõõdetud $T = 1073 \text{ K}$ ioonjuhtivuseks $1,66 \text{ Scm}^{-1}$ ja elektronjuhtivuseks 1580 Scm^{-1} [22].

1.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgenkiirguse avastamine 1895. aastal Wilhelm Röntgeni poolt tõi endaga kaasa läbimurde nii meditsiinis, kui ka füüsikas ja materjaliteaduses. Teaduslikus aspektis on röntgenkiirguse abil võimalik uurida aineid aatomtasandil.

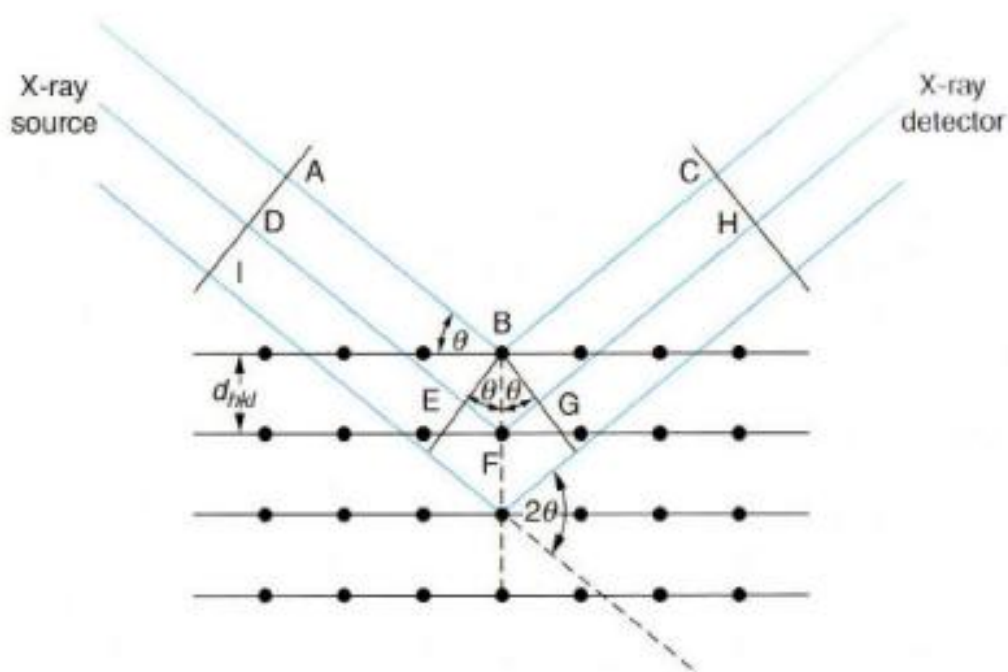
Röntgenkiirguse saamiseks kasutatakse vaskanoodi, mida pommitatakse suure energiaga (20 - 50 kV) elektronidega. Saadud kiirgust kirjeldab spekter, kus esmalt on “valge” röntgenkiirgus (pidurdus- ehk pärssikiirgus) ning sellele järgnevad (on suurematel lainepikkustel) kaks väga kõrge intensiivsusega maksimumi - K_α ja K_β . K_α kiirgus tekib siis, kui aatomite K energianivoolt lüüakse elektrone välja ning kuhu kõrgemalt L energianivoolt langevad asemele uued elektronid. K_α kiirgus jaotub tegelikult kaheks, nagu ka K_β kiirgus. Seega moodustavad kiirgused dubleti, kus esimene kiirgusvoog on teisest kaks korda intensiivsem. Kuna elektron viiakse madalama energiaga nivoole, siis ta loovutab teatud hulga energiat ja see energia väljendub röntgenkiirgusena. K_β kiirgus tekib siis kui K nivoole tekkinud vakantse täidab elektron, mis tuligi kõrgema energiaga M nivoolt. Tavaliselt on meil tegemist K_α kiirgusega, sest suurema tõenäosusega liigub meil tühja vakantsi täitma elektron L nivoolt. L nivoolt tuleva elektroni ja K nivoolt lahkunud elektroni energiad on lähedasemad kui M nivool olevate elektronide ja K nivool olevate elektronide energiad. Sellest on tingitud ka see, et K_α kiirgus on intensiivsem. Antud töös tehtud XRD mõõtmistel on difraktogrammides näha K_α piike. Tavaliselt kasutatakse monokromaatset kiirgust, mis aga vähendab signaali tugevust [7].



Joonis 2. Energianivood.

Intensiivse röntgenkiirguse difraktsiooni tekkimise eelduseks on kristallvõre korrapära. Selleks, et saaks toimuda difraktsioon, peab kiirguse difraktsioonivõre

periood (aatomite vaheline kaugus) olema samas suurusjärgus röntgenkiirguse lainepikkusega. Kristalsed tahkised koosnevad regulaarse korrapära järgi paigutunud aatomitest, ioonidest või molekulidest, mille aatomivahelised kaugused on suurusjärgus 100 pm. Bragg'id (isa ja poeg) leidsid, et kuna selline struktuur esineb kristallides perioodiliselt, siis on kristallid võimelised käituma kolmemõõtmelise difraktsioonivõrena, kui kasutada õige lainepikkusega kiirgust. Detektori ja pealelangeva kiirguse nurk proovi suhtes määravad ära millistelt aatomtasanditelt infot kogutakse. Seejuures peab nurk pealelangeva kiirguse ja aatomtasandi vahel olema samasugune peegelduva kiirguse ja aatomtasandi vahelise nurgaga. Röntgenkiirguse difraktsioon saab toimuda ainult siis, kui on täidetud konstruktiivse interferentsi tingimus, ehk peegelduvad kiired peavad teineteist võimendama või siis peegelduma samas faasis [7].



Joonis 3. Bragg'i peegeldumine kristalliidis. [8]

Joonis 3 illustreerib Bragg'i tingimusi röntgenkiirguse peegeldumiseks. Mustad punktid on aatomid ja neid läbivad jooned kujutavad kujutletavaid erinevaid aatomtasandeid. Vasakult ülevalt langeb kristallile peale paralleelne röntgenkiirte kimp, tähistatud A, D, I. Antud kimp langeb aatomtasandile nurga θ_{hkl} all ning peegeldub sama nurga all. Peale langenud kimp A, D, I hajub vastavalt aatomitelt B, D, F. Siin saabki määravaks see, et

peegeldunud kiired peavad täitma konstruktiivse interferentsi tingimusi. Nende faasid peavad kokku langema, see tähendab seda, et nende optiliste teepikkuste erinevus peab olema täisarv kordne lainepikkusest (Bragg'i seos):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2.1)$$

kus n on täisarvuline kordaja, λ on pealelangeva kiiruse lainepikkus, d on aatomkihtide vahekaugus ning θ on pealelangeva ja peegelduva kiirguse vaheline nurk [7].

Jahvatatud kristalne pulber koosneb väga suurest hulgast väikestest kristallidest, mis on teineteise suhtes kaootiliselt orienteeritud. Kui selline proov asetada röntgenkiirguse tee, siis röntgenkiirguse difraktsioon toimub ainult nendelt kristalliitidelt, mille korral on täidetud Bragg'i tingimus. Pulberdifraktsioon sobib kristallstruktuuride tuvastamiseks ainult lihtsate ja kõrge sümmeetriaga kristallide puhul. Kui struktuurid lähevad keerulisemaks, suureneb ka hajuvate kiirte hulk ning jooned võivad hakkata kattuma, mistõttu on keeruline identifitseerida struktuure ja intensiivsusi. Seepärast kasutatakse tänapäeval nõ võrdlusmeetodit. On loodud andmebaasid, millesse on kokku kogutud siiani analüüsitud ühendid koos nende vastavate XRD andmetega faaside kohta. Mõõtmistulemusi võrreldakse andmebaaside andmetega ning tulemused antakse protsentuaalselt, kui palju mingit faasi või identifitseeritud ühendit proovis on. Pulberdifraktsioon sobib ühendite identifitseerimiseks põhiliselt kvalitatiivsel tasandil. Paraku on antud meetod ainete sisalduse määramiseks küllaltki ligikaudne. Keeruline on määrata kristallstruktuure, mille sisaldus on alla 5% ja samuti ei ole võimalik selle meetodiga määrata amorfseid ühendeid. Küll aga saab pulberdifraktsiooni meetodil määrata kas kaks lähedast ainet on isomorfse struktuuriga, kui näiteks üks metall asendab võres teist metalli. Pulberdifraktsiooniga saab hinnata ka kristalliitide suurust.

Maksimumi laius difraktogrammil sõltub kristalliidi suurusest. Kristalliidi suuruse vähenemisega kaasneb difraktsioonimaksimumi laienemine. Teoreetiliselt peaksid difrageeruvad kiired andma nii ühel kui teisel pool Bragg'i nurka mittekonstruktiivse interferentsi, mistõttu difraktsioonimaksimum peaks olema terav. See kehtib ainult suurte kristalliitide korral, kus toimub üle terve proovi difrageerunud kiirte summeerumine. Mida väiksemaks muutuvad kristalliidid, seda vähemaks jääb aatomtasandeid, kust difrageerumisel ka väikese hälbe korral Bragg'i nurgast oleks

täidetud destruktiivse interferentsi tingimus. See toob endaga kaasa difraktsioonimaksimumi laienemise. Kristalliidi suuruse leidmiseks kasutatakse *Debye-Scherrer*'i valemit:

$$T = \frac{c\lambda}{B \cos \theta} \quad (1.2.2)$$

kus T on kristalliidi lineaarne mõõde, λ on röntgenkiirguse lainepikkus, θ on Bragg'i nurk ja B on piigi poollaius. [9].

1.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopias (EIS) tekitatakse vahelduvvoolu (VV) potentsiaalilangus ning jälgitakse voolu muutust ajas või programmeeritakse voolu muutus ja vastupidiselt eelnevale jälgitakse potentsiaali sõltuvust ajas. Saadud tulemuste põhjal on võimalik leida süsteemi takistuslikke ja mahtuvuslikke parameetreid. Süsteemile rakendatakse muutuva amplituudiga sinusoidset vahelduvvoolu või potentsiaali. Süsteemile rakendatav VV avaldub järgmiselt:

$$I(t) = I \cos(\omega t + \alpha) \quad (1.4.1)$$

kus I on voolutiheduse amplituud, mis on funktsioon ajast, $\omega=2\pi f$ on ringsagedus, f on vahelduvpinge sagedus, t on aeg ning α on faasinihe. Sarnaselt voolu sõltuvusele ajast on avaldatav ka süsteemile rakendatav potentsiaal:

$$u(t) = U \cos(\omega t + \alpha) \quad (1.4.2)$$

kus U on potentsiaali amplituud.

Kahe eelpool toodud võrrandi suhe annab meile kompleksimpedantsi, mida nimetatakse ka komplekstakistuseks:

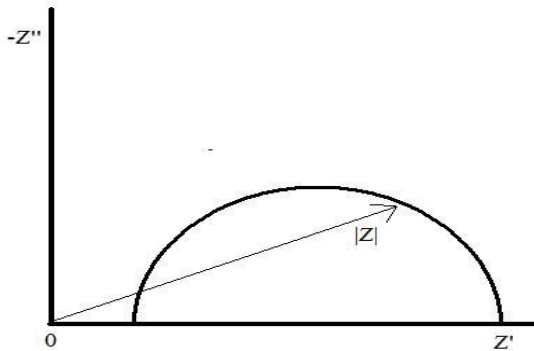
$$Z(t) = \frac{U \cos(\omega t + \alpha)}{I \cos(\omega t + \alpha)} \quad (1.4.3)$$

Kui mõõta süsteemi vastust erinevatel sagedustel, same summaarse kompleksimpedantsi, mis on VV sageduse funktsioon ja selle saab esitada kompleksmuutujate summana:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (1.4.4)$$

kus Z' on impedantsi reaalosa (reaaltakistus), Z'' on imaginaarosa ehk mahtuvuslik takistus ning $j = \sqrt{-1}$.

Ilmneb, et elektrokeemiline ahel avaldab potentsiaalimuutusele teatud takistust, mida on võimalik määrata.



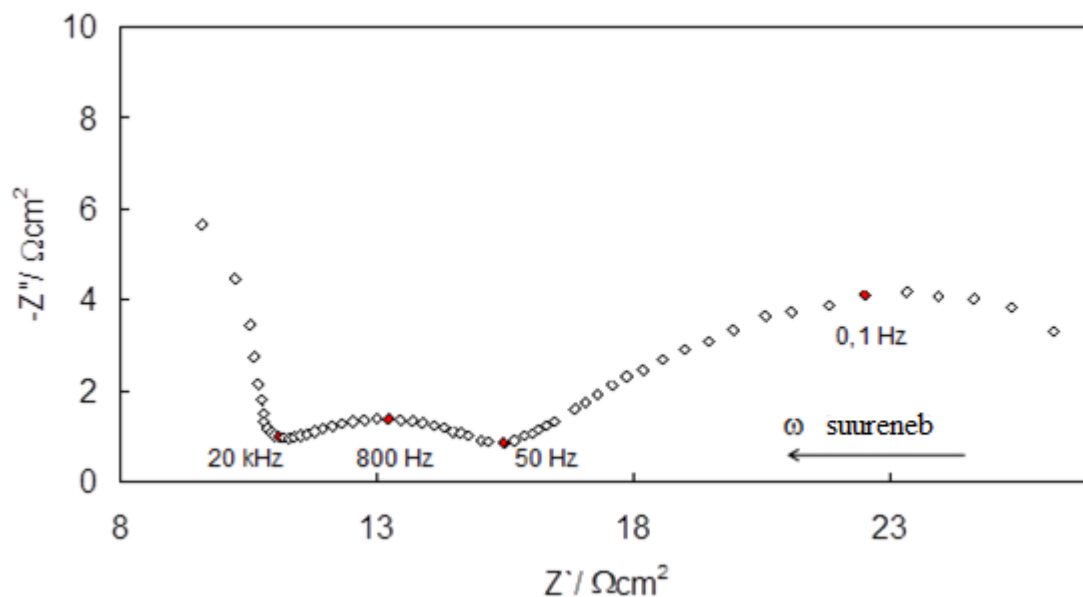
Joonis 4. Nyquisti graafik, kus Z' on reaaltakistus, Z'' on imaginaartakistus

Joonisel 4 on toodud Nyquisti graafik kirjeldamaks impedantsi imaginaarosa sõltuvust reaalosast, kui meil elektriline ahel koosneb ainult järjestikku ühendatud takistusest blokist, mis sisaldab paralleelselt ühendatud takistit ja mahtuvuslikku komponenti. Iga punkt graafikul vastab kindlale sagedusele.

Impedantsspektroskoopiast saadavate andmete töötlemisel saame karakteriseerida elektroodidel toimuvaid protsesse. EIS on väga tundlik eksperimentaalne mõõtemetod, kuid ei anna otsest infot protsesside füüsikalisest taustast. Saadud andmete analüüsiks tuleb luua mudel, mis arvestaks kõigi süsteemi iseärasustega (keemiline koostis, elektroodide vaheline kaugus, poorsus jne) [11].

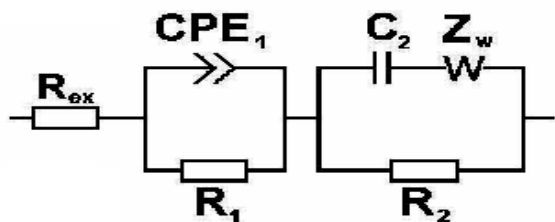
Modelleerimist tuleb alustada elementide arvu ja tüüpide väljaselgitamisega, koostada ekvivalentskeem ja teha lähendamine komplekse mittelineaarse vähimruutude

meetodil. Loodud mudeli sobivust antud süsteemi kirjeldamisel kontrollitakse ning vajadusel viiakse sisse muudatusi ekvivalentskeemi koostises. Koostatud ekvivalentskeem peaks koosnema võimalikult vähestest komponentidest, kuna iga uue ekvivalentskeemi elemendi sissetoomisega muudetakse mudelit keerulisemaks. Võib juhtuda, et mitu erinevat mudelit modelleerivad eksperimendi andmeid sama hästi. Sellisel juhul eelistatakse lihtsamat mudelit, vältimaks interpreteerimisest tekkivaid raskusi.



Joonis 5. Nyquisti kõver elektrolüüt kandva TOKE jaoks.

Joonisel 5 toodud Nyquisti kõver iseloomustab elektrolüüt kandvat TOKE-t. Antud kõveral on võimalik eristada kolme protsessi. Kõrgetel sagedustel ($f > 20$ kHz) esineb järjestikuline oomiline takistus, mille korral on limiteerivaks protsessiks elektrolüüdi osakeste vaheline konakttakistus või juhtmete takistus, järgmine poolkaar ($20 \text{ kHz} < f < 50 \text{ Hz}$) kirjeldab protsesse kas osakestevahelistel piirpindadel või mesopoorides. Madalate sageduste alas on põhiliseks takistuste allikaks massi- ja laenguülekanDETAKISTUSED väiksemates meso- ja mikropoorides. Seda skeemi võib kirjeldada ka ekvivalentskeemiga, mis koosneb kolmest ala-skeemist (joonis 5).



Joonis 6. Ekvivalentskeem, kus võetakse arvesse elektrolüüdi takistus R_{ex} , protsesside mesoporsus mahtuvusega CPE_1 ja takistusega R_1 ning madalsageduslikud protsessid poorides, kus Z_w on massiülekanne (Warburgi taoline) impedants ja R_2 on laenguülekanne takistus.

Joonisel 6 toodud ekvivalentskeem on kasutatav protsesside modelleerimiseks TOKE impedantsspektreid. R_{ex} on süsteemi kõrgsageduslik järjestiktakistus [$R_{ex} \equiv Z_1(\omega \rightarrow \infty)$]; konstantse faasinihkeelement CPE_1 kirjeldab süsteemi mahtuvus-takistuslikke omadusi ja R_1 seletavad osakestelähedaste piirpindade laenguülekanne takistust; kolmas osa on kirjeldamaks protsesse elektroodidel madalsageduslikus alas, kus Z_w on Warburgi impedants (kirjeldab massiülekanne kineetikat) ning C_2 ja R_2 on vastavalt mahtuvuslik ja aktiivtakistuslik komponent.

Süsteemi summaarne polarisatsiooniline takistus on määratud graafiku reaaltakistuse teljelt (madal- ja kõrgsageduslike lõikepunktide vahega Z' teljel) ning kirjeldab elektroodil toimuvaid protsesse (massi- ja laenguülekanne takistused). Modelleerimisega on võimalik tuvastada elektroodil asetleidvaid limiteerivaid protsesse.

Modelleerimisel kasutatakse ideaalse kondensaatori asemel konstantse faasinihke elementi (CPE), et kompenseerida elektroodide pindade energeetilisi ja krisallograafilisi ebaühtlusi eksperimentaalses süsteemis. CPE -le vastavat komplekstakistust võib väljendada järgnevalt:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^\alpha} \quad (1.4.1)$$

kus A on CPE koefitsent, α on CPE fraktaalne eksponent. Kui $\alpha = 1$, siis A on võrdne elektrilise kaksikkihi mahtuvusega. Kui $\alpha = 0,5$, siis $Z_{CPE} = Z_w$ ja kui $\alpha = 0$, siis Z_{CPE} on võrdne aktiivtakistusega R .

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Poolelementide valmistamine

Elektrolüütikandvad poolelemendid valmistati gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidist (FuelCellMaterials, $S_{\text{BET}} = 12,1 \text{ m}^2/\text{g}$). Pulbrit pressiti rõhul 45 kN ja selleks kasutati 24,0 mm läbimõõduga pressvormi. Pressitud elektrolüüdi tabletid paagutati Al_2O_3 tiiglite vahel $T = 1673 \text{ K}$ juures 10 tunni jooksul, mille tulemusena nende diameeter vähenes ligilähedaselt 3,6 mm.

Katoodipastade jaoks valmistati perovskiitse struktuuriga LSC ja LSCF-i pulbrid. Pulbrid valmistati stöhhiomeetrilise koostisega nitraadisoolade lahuse termilise lagundamise meetodil [12,23]. LSC pulbri valmistamiseks kasutati $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99,0%). LSCF pulbri valmistamiseks kasutati LSC korral kasutatud nitraatidele lisaks veel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ca 2M lahus metallnitraatide suhtes). Esmalt lahustati soolad destilleeritud vees ja seejärel lisati glütsiini vesilahus. Valmistatud lahust kuumutati, kuni saavutati soovitud viskoossus. Seejärel viidi läbi saadud segu termiline lagundamine, mille tulemusena moodustus kompleksoksiid. Sünteesi tulemusena saadud pulbrit kuumutati $T = 1173 \text{ K}$ juures 3 tunni vältel, et vabaneda kõrvalistest faasidest ja reageerimata jäänud üleliigsetest ühenditest, saavutamaks ühtne perovskiitse struktuur.

LSC pasta valmistamiseks võeti sünteesitud pulber ($S_{\text{BET}} = 1,99 \text{ m}^2/\text{g}$) ja lisati sellele poorimoodustajaks grafiiti (1,5 massi% oksiidi massist), töödeldi 24 tunni jooksul aeglaselt pöörlevas rullveskis. Seejärel lisati dispersandina tööstuses laialt kasutatavat Solsperse'i 3000 ($\text{C}_{90}\text{H}_{172}\text{O}_{10}$) ja solvendina terpinooli. Peale uut segamistsükli rullveskis disperseeriti kompleksoksiidi ja grafiidi pulber solvendis, ühtlasi lõhuti sünteesi käigus tekkinud oksiidipulbri aglomeraadid. Viimasena lisati sideaine polüvinüül butüraal ja plastifikaatoritena (polüetüleenglükooli ja bensüülbutüülftalaadi) segu. Seejärel homogeniseeriti 24 h jooksul. Analoogselt valmistati ka LSCF pasta. Segupasta jaoks kaaluti LSC ja LSCF pulbrit vahekorras 1:1'le ja sooritati juba eelnevalt kirjeldatud protsetuurid.

Katoodipastad kanti elektrolüütidele siiditrüki meetodil. Röntgendifraktsioonanalüüsi jaoks valmistati sümmeetrilised poolelemendid, kus elektrolüüdi mõlemale poolele kanti sama diameetriga ($S = 1,77 \text{ cm}^2$) katoodid. Katoodi

paksuseks mõõdeti 20 μm ja elektroodi eripinnaks saadi $S = 2,29 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$. Esmalt kanti katoodipasta elektrolüüdi ühele küljele ning paagutati $T = 1373 \text{ K}$ juures 3 tunni jooksul ning siis teostati sama protseduur elektrolüüdi teise küljega. Elektrokeemilise röntgendifraktsioonanalüüsi jaoks kasutati kontakti võtmiseks plaatina traate, mis paagutati ($T = 1273 \text{ K}$ juures 30 minutit) elektroodide külge Pt-pasta abil (MaTeck). Samamoodi kanti tööelektroodist (WE) ca 1mm kaugusel asetsev plaatinatraat võrdluselektroodina elektrolüüdile, et kontrollida tööelektroodi potentsiaali.

Impedantsspektroskoopilise analüüsi jaoks valmistati sümmeetrilised poolelemendid. Katoodipastad kanti elektrolüüdile siiditrükimeetodil. Elektrolüüdi erinevatele külgedel kanti sama diameetriga ($S = 1,77 \text{ cm}^2$) elektroodid. Paagutati sarnaselt röntgendifraktsiooni jaoks valmistatud elementidele. Võrdluselektrood (plaatina) kanti elemendile ringikujuliselt sümmeetriliselt ümber tööelektroodi.

Impedantsspektroskoopia ja röntgendifraktsioonanalüüsi jaoks ei valmistatud täpselt samasuguseid poolelemente. Põhjus seisneb selles, et röntgendifraktsioonanalüüsi korral kasutati mõnevõrra pikemaid kaableid, mis olid varjestamata. XRD mõõtmisrakus sooritatud impedantsi spektrid olid moonutatud kujuga, mistõttu mõõdeti elektrokeemilist analüüsi selleks disainitud mõõterakus ProboStatTM.

2.2 Poolelementide mõõtmised

Struktuuriline karakteriseerimine viidi läbi röntgenkiirgus difraktsiooni meetodil kasutades Bruker-ax D8 aparatuuri, millel oli vase $K\alpha$ kiirgusallikas (40 kV, 40 mA), Goebel'i peegel, SOLLERI pilud ja LynxEye 1D detektor. Kõrgtemperatuurine röntgenkiirgus analüüs viidi läbi Anton Parr HTK 1200N mõõterakus. Proov asetati alumiiniumist proovihoidjale, mida kuumutati erinevate hapniku osarõhkude juurest toatemperatuurist kuni 1073K-ni. Röntgendifraktogrammid koguti 60 minuti jooksul, skanneeriti vahemikus 21 – 75 kraadiga sammuga $0.015^\circ 2\theta$. Poolelemendi potentsiaali kontrolliti Solartron 1287A potentsiostaadiga. XRD andmeid töödeldi programmiga Topas 4, mis võimaldab mõõdetud difraktogramme võrrelda andmebaasis olemasolevatega ja leida uuritavale struktuurile omased võreparameetrid.

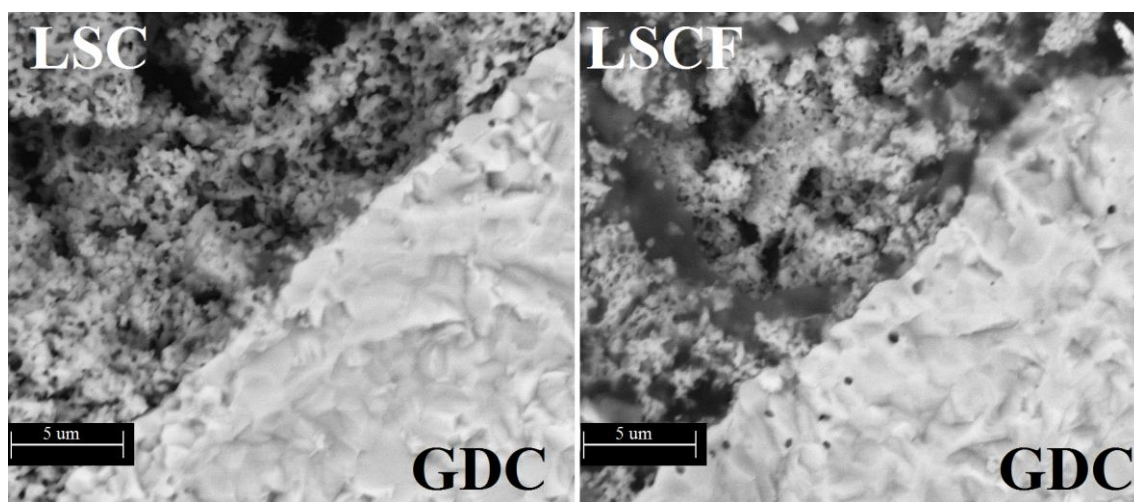
Elektrokeemilistel mõõtmistel kasutati Solartron 1260 sagedusanalüsaatorit ja Solartron 1287A potentsistaat/galvanostaati. Mõõdeti sageduste vahemikust 0,1 – 10^5 Hz

ja kolmeelektroodses süsteemis. Mõõtmiseks paigutati tablett mõõterakku nii, et võrdluselektrood oli kontaktis Pt-traadiga, abi- ja tööelektroodid olid kontaktis Pt-võrguga. Kontakti paremaks saavutamiseks avaldati mõõteraku poolt elektrodidele kerget survet. Mõõdeti temperatuurivahemikus 773 – 973 K.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) pildid

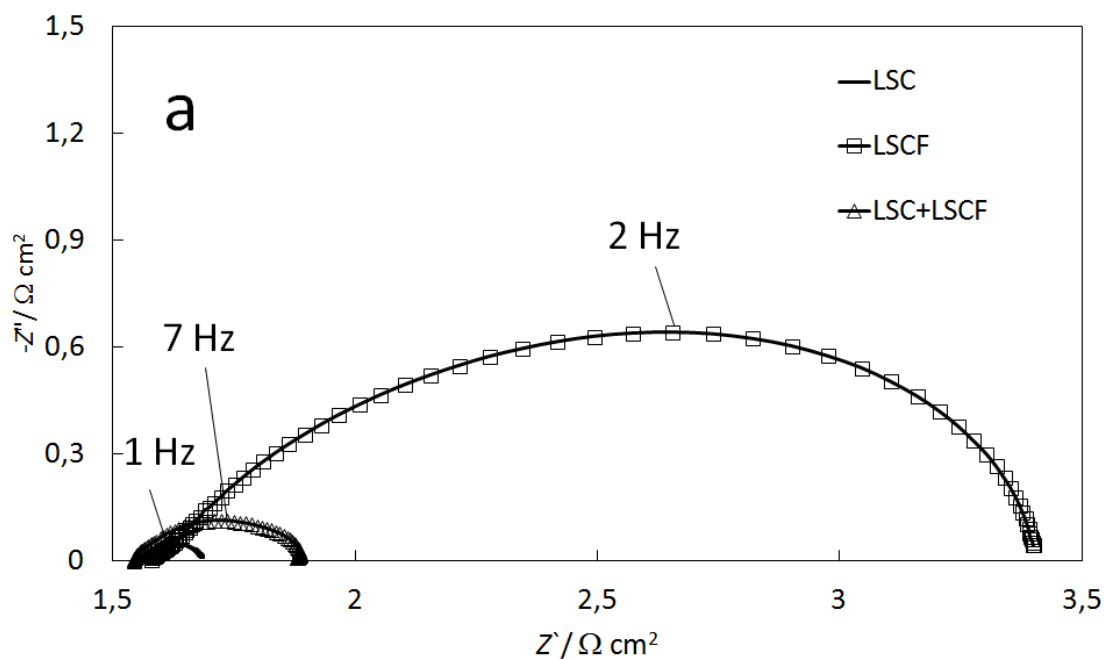
Joonisel 7 toodud poolelementide ristlõike SEM-i pildid näitavad, et makro- ja mesoporsed katoodid on elektrolüüdiga ilusti paakunud. Delamineerumise defekte ei esine, mida kinnitavad ka elektrokeemilistest mõõtmistest saadud väikesed kõrgsageduslikud väärtused. Piltidelt on näha, et katood on poorne, seevastu elektrolüüt on tihedalt kokku paakunud. Elektrolüütidel on näha väiksemaid tühimikke, kuid puudub läbiv poorsus. Katoodil esinevad makropoorid on olulised molekulaarse hapniku transpordiks, samuti moodustab poorne struktuur kolme faasi piirpinna (gaasifaas, elektrolüüt, katood), mis omab kõrget katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumise protsessidele [23].



Joonis 7. Ristlõike SEM-i pildid poolelementide katood-elektrolüüt piirpinnalt.

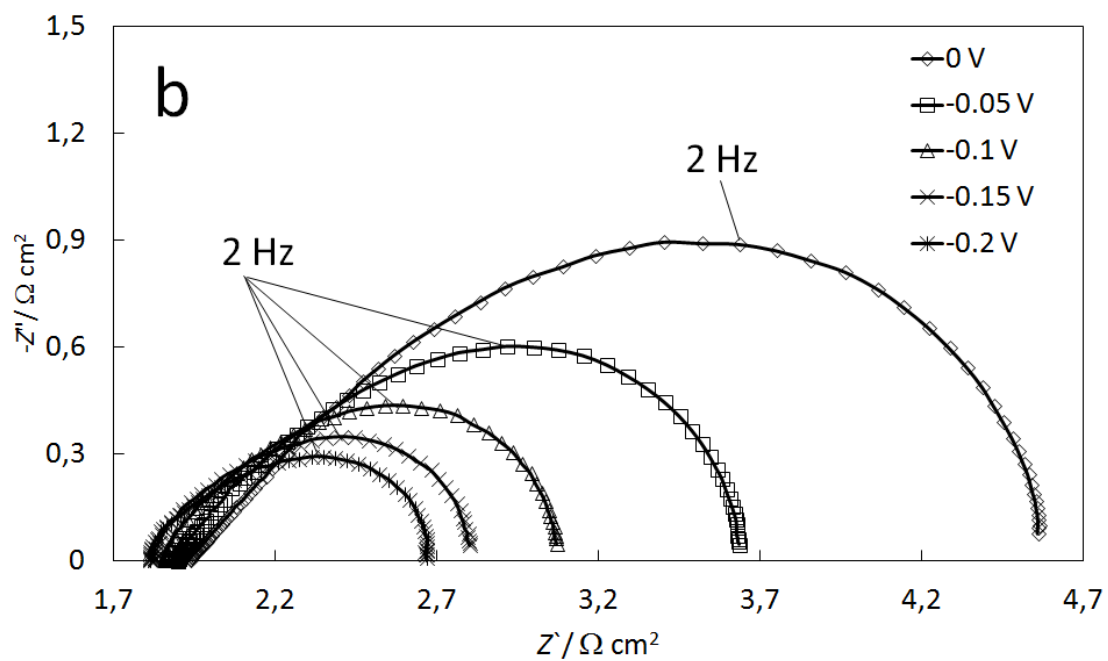
3.2 Sünteesitud pastade impedantsspektroskoopiline analüüs

Mõõdetud kompleksimpedantsi poolkaared ehk *Nyquist*'i kõverad (Z'' , Z' sõltuvused, kus Z'' on imaginaar ja Z' aktiivtakistus) kirjeldavad elektroodi protsesse uuritud katoodidel.

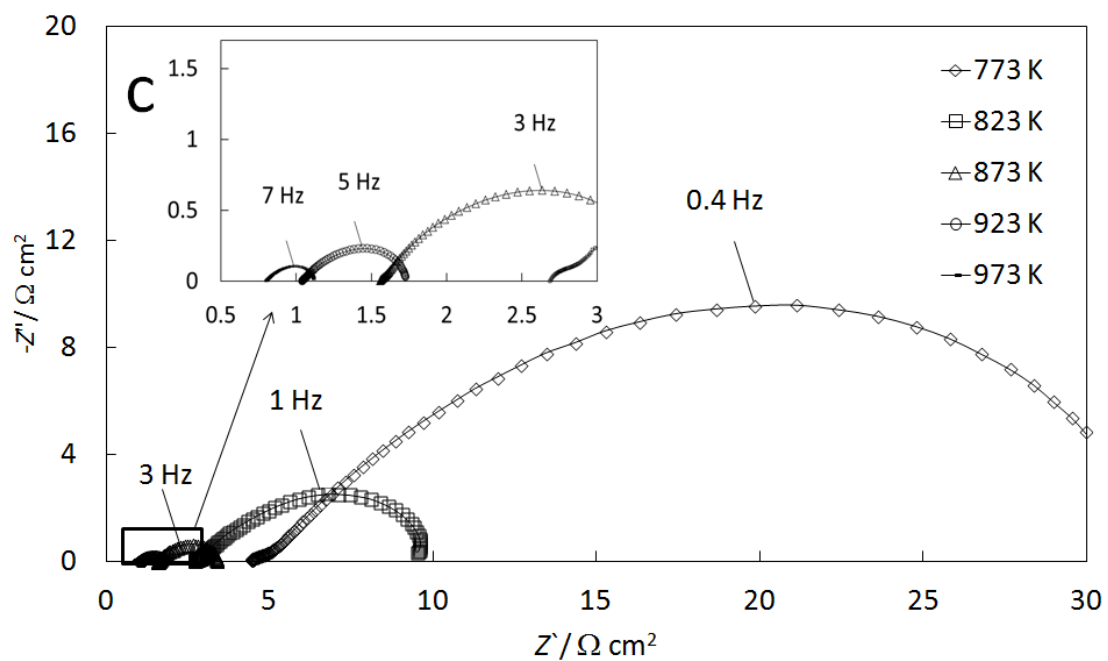


Joonis 8a. Takistuse imaginaarosa sõltuvus reaalosast, $T = 873 \text{ K}$, $E = 0 \text{ V}$ (vs Pt/poorne Pt/ O_2)

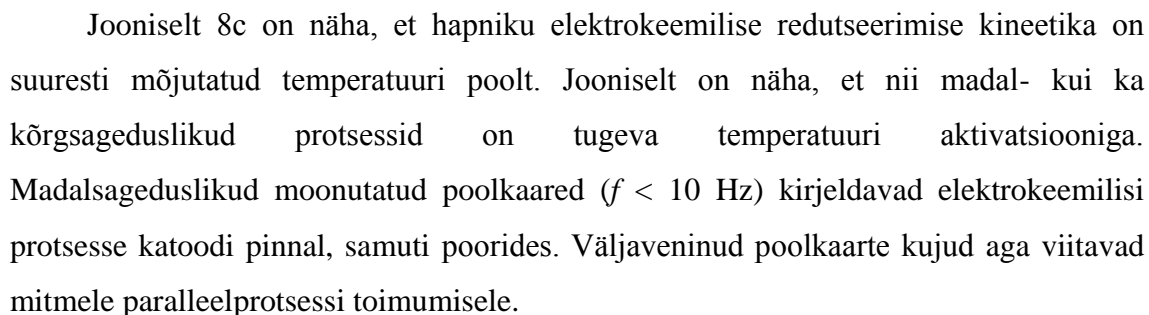
Jooniselt 8a on näha, et valmistatud pastadest tehtud poolelementide polarisatsioonilised takistused (R_p) kasvavad kergelt järjekorras $\text{LSC} < 50:50 \text{ LSC+LSCF} < \text{LSCF}$. Väga madalatel polarisatsioonidel saadud takistuste (R_p) väärtused näitavad, et LSC on katoodina aktiivsem kui teised uuritud materjalid. Järjestikune kõrgsageduslik takistus R_{ex} uuritavast süsteemist oluliselt ei sõltunud, kuna hõlmab endas valdavalt elektrolüüdi takistust.



Joonis 8b. LSCF takistuse imaginaarosa sõltuvus reaalosast erinevatel polarisatsioonidel, $T = 873$ K.



Joonis 8c. Takistuse imaginaarosa sõltuvus reaalosast erinevatel temperatuuridel.

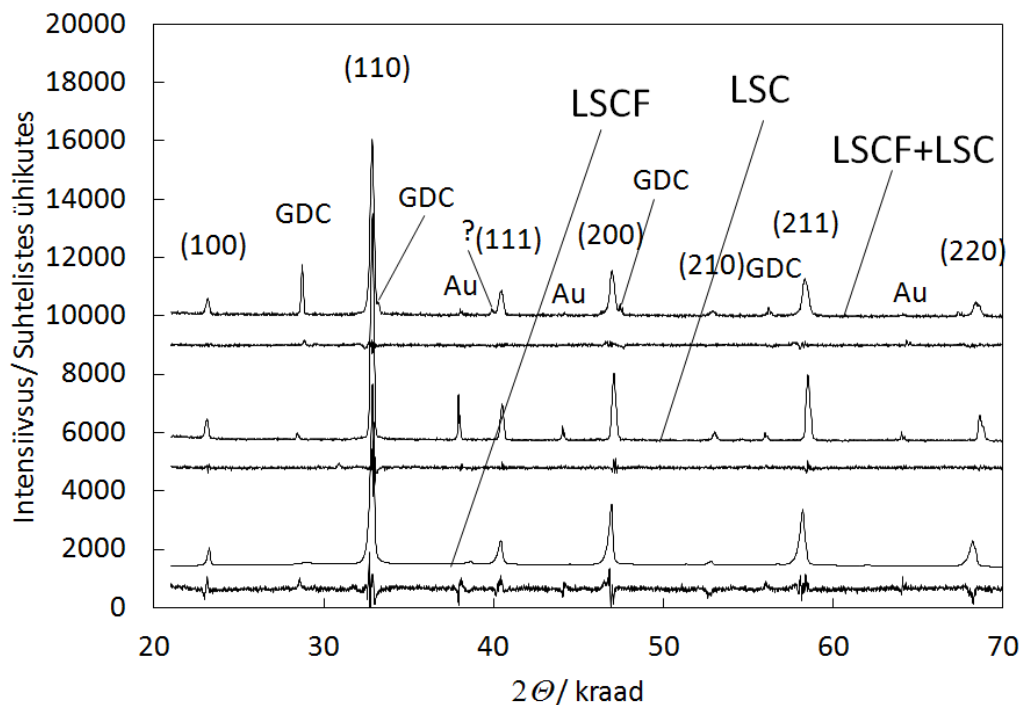
$$\text{O}_2)$$


21

karakteersed ajakonstandid ($f_{\max} = 0,4 - 7$ Hz, joonisel 8c) näitavad ekponentsiaalset sõltuvust temperatuurist samas potentsiaali sõltuvust neil ei esine (joonis 8b).

3.3 Valmistatud elektrootide röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüsiga karakteriseeriti LSC, LSCF ja nende segukatoodi LSC + LSCF struktuuri ja muutusi, mis ilmnesid peale hapniku osarõhu, temperatuuri ja polarisatsiooni muutmist. Saadud difraktogrammidel on maksimumid väga kitsad ja hästi eraldatud, mis viitavad katoodide kõrgele kristalsusele (joonis 10). Joonisel on toodud vastavate tahkude indeksid ning uuritud proovis esinevad kristallfaasid.



Joonis 10. Erinevate katoodmaterjalide difraktogramm, $T = 873$ K, $p_{O_2} = 0,2$ atm, $E = 0$ V.

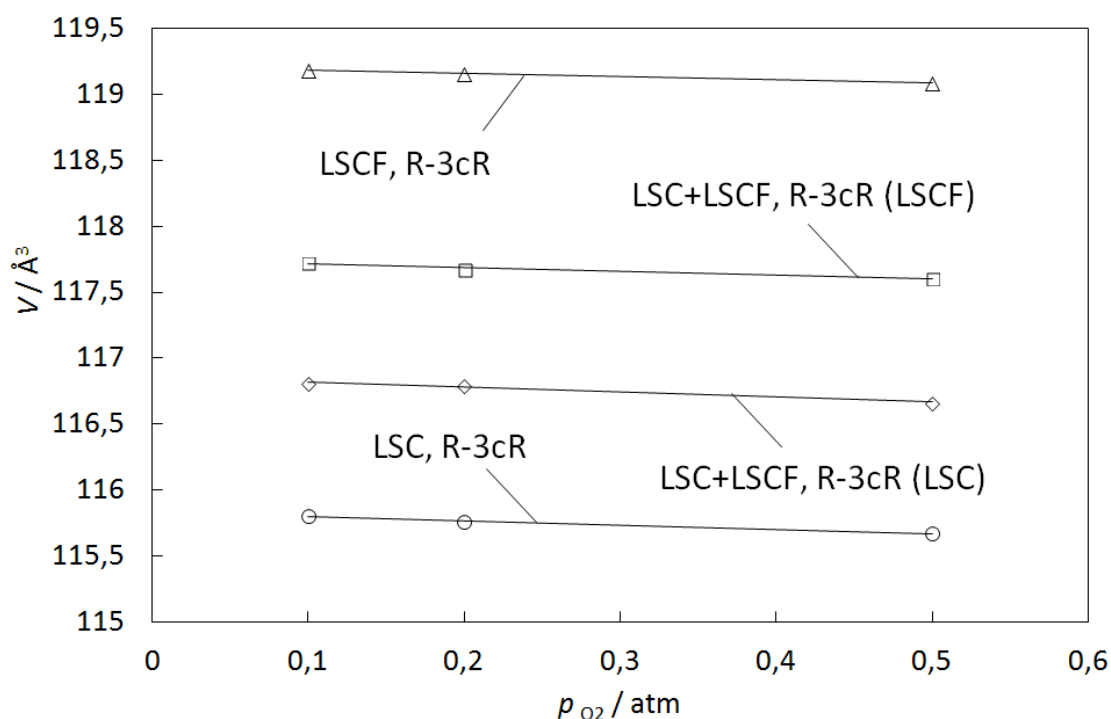
LSC + LSCF segukatoodi puhul on piigid mõnevõrra laiemad, samuti on difraktogrammidel näha nõrka GDC elektrolüüdi piiki, kuna katood on ainult $20 \mu\text{m}$ paksune. Samuti on difraktogrammidel näha ka kulla piiki. Kuld kanti katoodile selleks, et selle abil oleks erinevate mõõtmiste (materjalide) difraktogramm võimalik kalibreerida. Elektrootidmaterjali osakesed (diameetriga $2 \mu\text{m}$) on tekkinud väiksematest desorienteeritud osakestest suurusega $70 - 300$ nm (mõõtmised saadud kasutades XRD

andmeid). Eksperimentaalselt mõõdetud maksimumid on natukene teistsuguse intensiivsusega kui andmebaasis olevad piigid, kuna osakesed on desorienteeritud [13-15]. Samuti on teada, et kristallide suurus ja nende jaotus sõltub sünteesi tingimustest [16-18]. Sama temperatuuriga sünteesides ($T = 1373\text{K}$) on LSC ja LSCF-i osakesed sarnase suurusega. XRD andmeid analüüsid näeme, et on esindatud kaks sarnast perovskiitsele faasile omast võrestruktuuri: romboedriline $R-3cR$ ja tetragonaalne $R-3cH$, mille arvutatud parameetrid on esitatud tabelis 1, kus a on võre constant ja α on kristallograafiline nurk.

Difraktogrammidele ei paista CoFe_2O_4 või ka pulbri sünteesil mittetäielikust lagunemisest jäävaid karbonaate (SrCO_3), mis näitab, et süntees on hästi õnnestunud ja materjal on puhas.

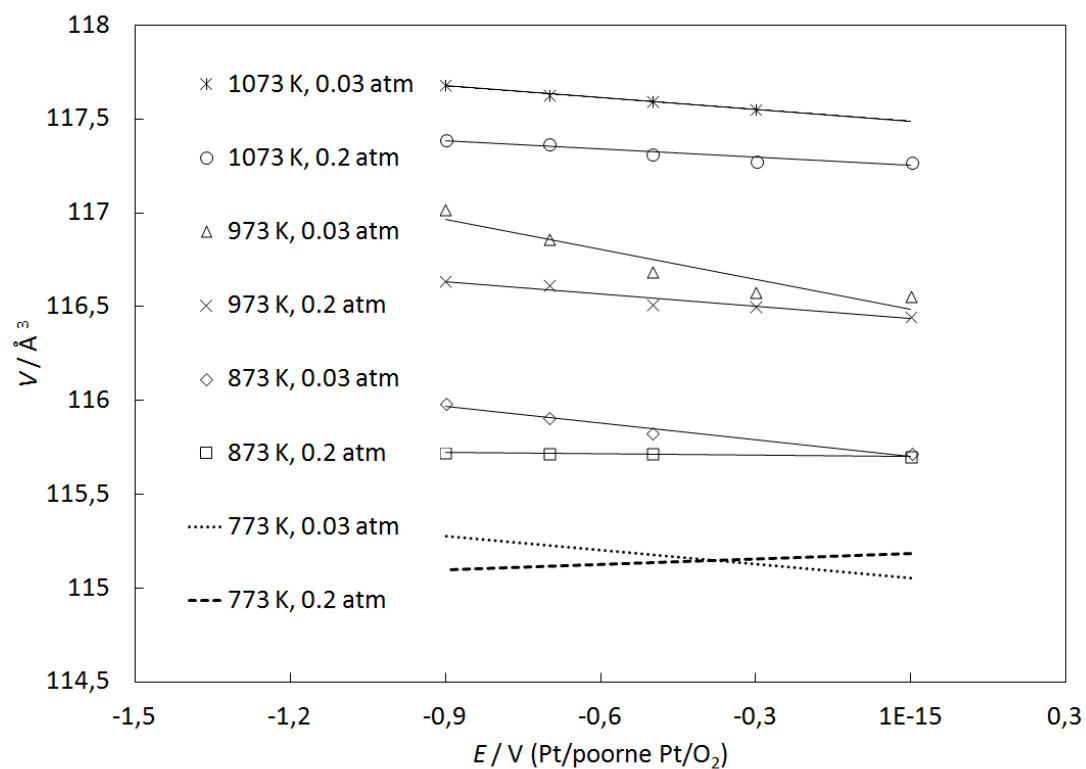
Tabel 1. Arvutatud parameetrid

873 K 20% O ₂	LSC 105-II		LSCF 104-II		LSC+LSCF 115-II	
	<i>R-3cR</i>	<i>R-3cH</i>	<i>Fe, R-3cR</i>	<i>Fe, R-3cH</i>	<i>R-3cR</i>	<i>Fe, R-3cR</i>
%	85,530	11,604	52,389	45,378	42,274	49,373
a (Å)	5,4689793	5,4782809	5,4997998	5,4921606	5,4761132	5,4685909
V (Å³)	116,04348	348,74691	117,81255	350,71818	116,41785	115,33671
c (Å)	-	13,4181036	-	13,4258315	-	-
Nurk (°)	60,14426	-	60,06771	-	60,11369	59,88408

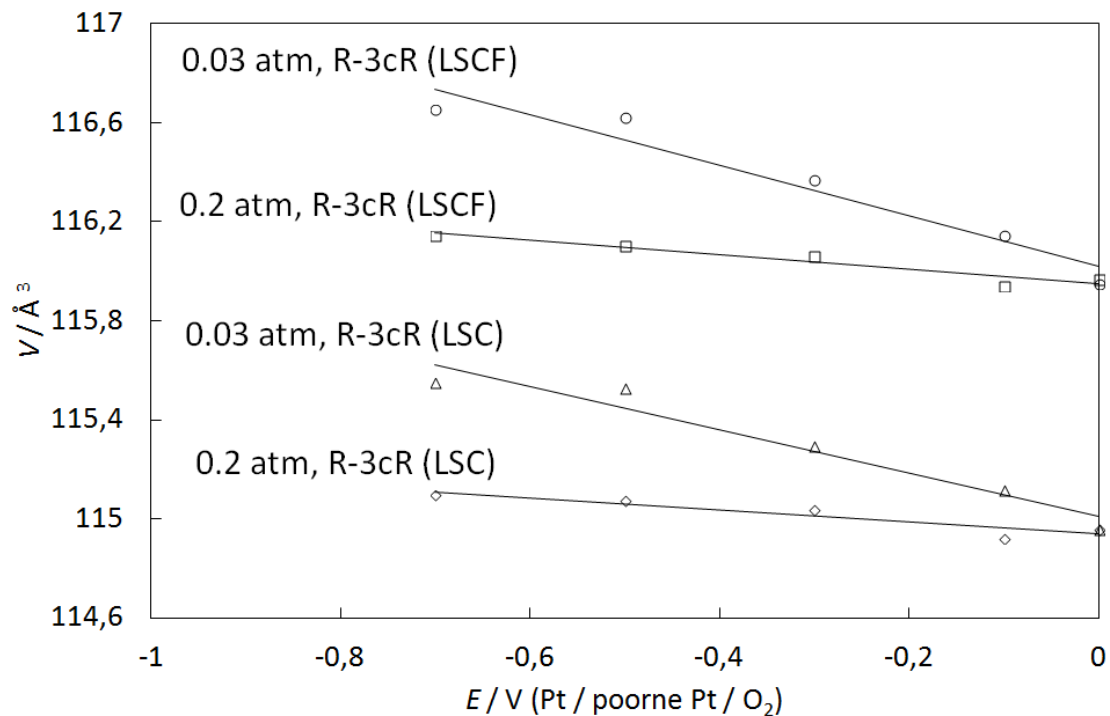


Joonis 11. Uuritud elektrootide ühikraku ruumala sõltuvus hapniku osarõhust, $T = 873 \text{ K}$, $E = 0 \text{ V}$.

Joonisel 11 on toodud sünteesitud materjalide (katoode) kristallograafilise ühikraku ruumala ($R\text{-}3cR$ romboeedriline võrestruktuur) sõltuvus hapniku osarõhust. Nagu on näha tabelist 1, siis LSCF korral on ühikraku ruumala suurem, mis kattub ka kirjanduses varem esitatuga [19]. On huvitav näha, et erinevatest pulbritest valmistatud katoode pastad, millel esineb sama kristallograafiline struktuur ($R\text{-}3cR$), on sarnane ühikraku ruumala paisumine (ehk vakantside osakaalu suurenemine). Hapniku osarõhu suurenedes 0,1 atm võrra suureneb ühikraku ruumala $0,004 \text{ \AA}^3$ võrra. See on samuti kooskõlas kirjanduse andmetega [19], kus hapniku osarõhu vähenedes gaasi faasis võre ruumala (vakantside osakaal) suureneb.



Joonis 12. LSC ühikraku ruumala sõltuvus polarisatsioonist.



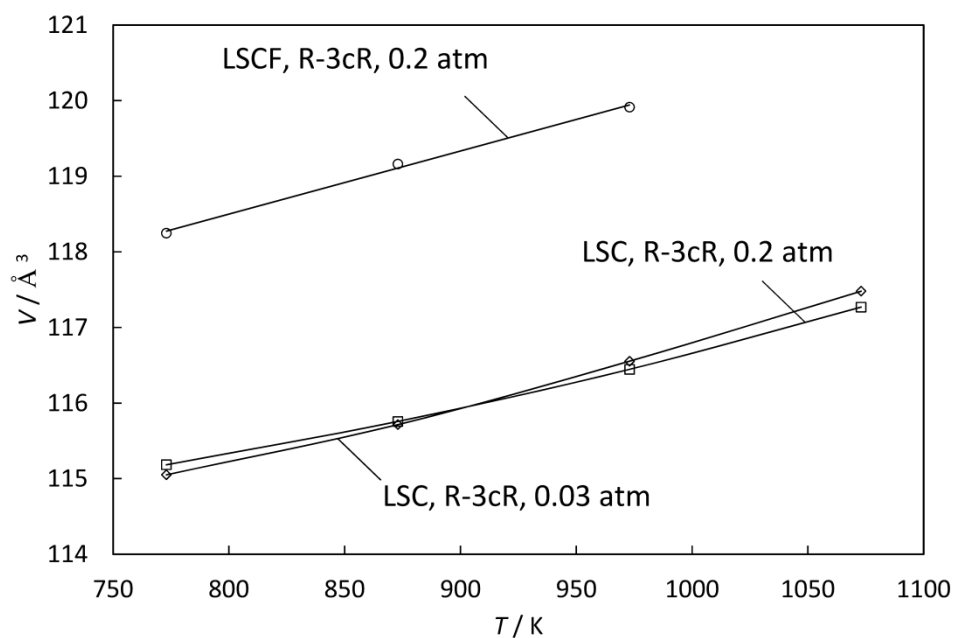
Joonis 13. Segukatoodi (LSC + LSCF) ühikraku ruumalade sõltuvus polarisatsioonist, $T = 873\text{ K}$

Joonised 12 ja 13 näitavad, et võre ruumala on tugevas sõltuvuses katoodile rakendatud potentsiaaliga ja ka temperatuurist ning hapniku osarõhust katoodiruumis. Kuna d-metallid on võimelised muutma oma oksüdatsiooniastet tulenevalt oksüdeerivatest või redutseerivatest tingimustest, siis laengu neutraalsus saavutatatakse katioonide ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) oksüdatsiooniastme muutusega. Selle tagajärjel muutus võre ruumala suuremaks, kuna katioonid astuvad omavahel tugevasse interaktsiooni (tõukuvad). Muutused kristallstruktuuris, mis olid algatatud elektroodi potentsiaali, temperatuuri ja hapniku osarõhu muutustest, on pöörduvad. Pärast mitmeid tsükleid katoodi polariseerimist ja hapniku osarõhu varieerimist, langesid kristallograafilised parameetrid kokku esialgsete suurustega.

Andmed, mis on esitatud joonistel 12 ja 13 näitavad, et ühikraku ruumala (vabade vakantside osakaal) suureneb koos katoodse negatiivse potentsiaali suurenemisega. Võre ruumala sõltuvus katoodi negatiivsest polarisatsioonist tuleb rohkem välja madalatel hapniku osarõhkudel (joonis 12, 13). Fikseeritud hapniku osarõhul on näha, et katoodi negatiivse polarisatsiooni suurenedes leiab aset ühikraku ruumala peaaegu lineaarne suurenemine. See on selgitatav sellega, et mõned Co^{4+} ioonid elektroredutseeritakse Co^{3+} ioonideks. Elektroodi potentsiaaliga sõltuvus tuli välja kõikide katoodi materjalide korral, ning seda eriti madalatel hapniku osarõhkudel katoodi ruumis. Uuritud proovide korral suurenes ühikraku ruumala $0,08 \text{ \AA}^3$ võrra iga $0,1 \text{ V}$ rakendatud potentsiaali kohta (hapniku osarõhk on $0,03 \text{ atm}$) (joonis 12, 13). Koos elektroodi negatiivse potentsiaali suurenemisega suureneb ka hapniku elektroredutseerumine ja oksiidioonide adsorptsioon ning absorptsioon katoodi pinnal [23], mis toob kaasa ühikraku parameetrite muutuse. Madalamatel temperatuuridel kui $T = 773 \text{ K}$ ei esine selget sõltuvust ühikraku ruumala ja katoodi potentsiaali vahel, sest $T = 740 \text{ K}$ läheduses toimub kristallfaasi struktuuri üleminek $R-3cH-lt R-3cR-l$ [20].

Fikseeritud temperatuuril ja avatud ahela potentsiaalil ($E = 0$) esineb hapniku osarõhu ja ühikraku ruumala vaheline sõltuvus ning leiab aset väike ühikraku ruumala vähenemine, kui muuta hapniku osarõhku. See näitab, et vakantside osakaal sõltub väga vähesel määral hapniku osarõhust ehk hapniku keemilisest potentsiaaliga gaasi faasis. Kui meil on katoodi potentsiaal $-0,7 \text{ V}$ (võrreldes $\text{Pt}/\text{Pt}/\text{O}_2$ elektroodiga) siis on sõltuvus hapniku osarõhust sõltuvus märkimisväärne. See on omane laenguülekandega limiteeritud reaktsioonidele ja segakineetilistele protsessidele, kus elektroredutseerimine

on limiteeritud laenguülekanne ja massiülekanne poolt, mis on kooskõlas impedantsi andmetega.



Joonis 14. LSC ja LSCF elektrootide ühikraku $R-3cR$ ruumala sõltuvus temperatuurist. $E = 0 \text{ V}$ (vs Pt/poorne Pt/ O_2).

Joonisel 14 toodud andmed näitavad, et fikseeritud hapniku osarõhul ja fikseeritud negatiivsel potentsiaalil on temperatuuri mõju võrreldav katoodi keemilise koostisega, kui võrrelda LSC ja LSCF katoodmaterjalide parameetreid (B asendis olevad koobaltid on asendatud osaliselt raua katioonidega).

4. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti temperatuuri, katoodi potentsiaali ja hapniku osarõhu mõju tahkeoksiidse kütuseelemendi katoodmaterjalide parameetritele *in situ* XRD meetodil. Uuriti $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (LSC) ja $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ (LSCF) ja nende segukatoodmaterjale.

In situ XRD mõõtmised kinnitasid LSC ja LSCF katoodmaterjalide suurt kristalsust, LSC + LSCF segukatoodi puhul nii suurt kristalsust ei esinenud. XRD mõõtmised näitavad, et LSC + LSCF katoodmaterjali puhul on esindatud kaks perovskiitse faasi võrestruktuuri: $R-3cR$ ja $R-3cH$. Uuritavates elektroodi struktuurides polnud mittesoovitavaid faase (nt CoFe_2O_4 ja karbonaadid). Hapniku osarõhust sõltuvus ilmneb, kuna muutub ühikraku ruumala, mis on seletatav vabade vakantside tekkimise või kadumisega. B-asendi katiooni oksüdatsiooniastme stabiilsus etendab märkimisväärset rolli vakantside moodustumise tasakaalule. Mida negatiivsemaks muutub elektroodi potentsiaal, seda suuremaks muutub ühikraku ruumala. Seda seletab Co^{4+} ionide elektroredutseerimine Co^{3+} ionideks. LSC + LSCF segukatoodi puhul täheldati sõltuvust, et iga 0,1 V kohta muutub ühikraku ruumala $0,08 \text{ \AA}^3$ võrra (fikseeritud hapniku osarõhul $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$). Temperatuuri mõju ühikraku ruumalale on suurem kui teiste muutujate mõju.

Elektrokeemilised mõõtmised näitavad, et madalamatel temperatuuridel näitavad elektroodid segakineetilist käitumist. Temperatuuri suurenedes suurenevad f_{max} väärtused ja faasinurgad vähenevad, mis näitab, et laenguülekande protsessid muutuvad domineerivamaks. Impedantsspektroskoopia tulemustest ilmneb, et Nyquisti sõltuvustel kõrgsagedus alas on olemas sõltuvus temperatuurist kuid mitte katoodi potentsiaalst ja hapniku osarõhust. Polarisatsiooniliste takistuste väärtused erinevatel katoodidel näitavad, et LSC on kõige aktiivsem katoodmaterjal (võrreldes LSCF-i ja LSC + LSCF segukatoodiga). Madal- kui ka kõrgsageduslikud protsessid on tugeva temperatuuri aktivatsiooniga. Madalsageduslikud moonutatud poolkaared kirjeldavad elektrokeemilisi protsesse katoodi pinnal, samuti poorides. Pookaarte väljaveninud kujud viitavad mitmele paralleelprotsessi toimumisele.

5. TÄNUAVALDUSED

Töö autor avaldab tänu ja austust oma juhendajale Indrek Kivile, kelle abi ja nõuta tööd sellisel kujul ei eksisteeriks. Samuti sooviks tänada Jaan Aruvälja, kes võttis vaevaks juhendada XRD mõõtmisi ja andmete analüüsi. Tänuavaldused lähevad ka Liis Siinorile ja Joosep Poomile, kes meid rasketel aegadel toiduga varustasid.

6. SUMMARY

Investigation of the influence of temperature, oxygen partial pressure and cathode polarization on solid oxide fuel cell cathode parameters by using *in situ* X-ray diffraction and impedance spectroscopy methods

The solid oxide fuel cell cathode electrodes have been studied by using electrochemical characterisation and *in situ* X-ray diffraction analysis at various electrode potentials, temperatures and oxygen partial pressures.

X-ray diffraction analysis confirms that the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (LSC) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$ (LSCF) electrode materials have very good crystallinity, however little less for mixed cathode electrode. There were detected two perovskite type phases in the studied materials: *R-3cR* and *R-3cH*, but not unwanted phases (for example carbonates, CoFe_2O_4).

The amount of oxygen vacancies and therefore the crystallographic behaviour was changed by varying the oxygen partial pressure. The oxidation state stability of the B-site cation plays a key role in the vacancy generation process. The crystallographic cell volume increases by increasing the cathodic polarization. It is caused by electroreduction of cobalt ions from Co^{4+} to Co^{3+} . The cell volume increased nearly 0.08 \AA^3 by every 0,1 V step at fixed oxygen partial pressure ($p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$) for all studied samples. The cell volume increased by decreasing the oxygen partial pressure in the cathode compartment. The influence of temperature is highest compared with other variables (polarization, oxygen partial pressure).

The electrochemical measurements show that electrodes show mixed kinetics behavior at lower temperatures. With the increase in temperature the characteristic frequencies f_{max} shift towards higher frequencies and phase angle decreases, implying that the charge transfer process becomes more dominant. Impedance spectra within high frequency region were shown to depend on temperature, but not on polarization and oxygen partial pressure. Polarization resistance of different cathodes was compared and it was found that LSCF is a less active cathode material than LSC.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. J. M. Andujar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2309-2322.
2. A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. Journal of Power Sources 127 (2004) 273-283.
3. A. Hagen, M. L. Traulsen, W. R. Kiebach, B. S. Johansen, Spectroelectrochemical cell for *in situ* studies of solid oxide fuel cells. Journal of Synchrotron Radiation 19 (2012) 400-407.
4. Fergus W J, Hui R, Li X, Wilkinson D P, Zhang J, Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Properties and Performance, Green Chemistry and Chemical Engineering, CRC Press, New York, 2009, lk 133-149.
5. P. S. Jiang, A comparison of O₂ reduction on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes. Solid State Ionics 146 (2002) 1-2.
6. Ch. G.Kostogloudis, Ch. Ftikos, Properties of A-site-deficient La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-based perovskite oxides. Solid State Ionics 126 (1999) 143-144.
7. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 77-82.
8. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 80.
9. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 88-91.
10. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 101.
11. A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications in Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
12. N. P. Bansal, Z. Zhong, Combustion synthesis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x} and La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-x} nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. Journal of Power Sources 158 (2006) 148-153.
13. V. G. Sathe, A. V. Pimpale, V. Siruguri, S. K. Paranjpe, Neutron diffraction studies of perovskite-type compounds La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). Journal of Physics: Condensed Matter 8 (1996) 3889.
14. Y. Masatomo, K. Taisuke, Neutron diffraction study of the perovskite-type lanthanum cobaltite La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.2}O_{3-δ} at 1260 °C and 394 °C. Solid State Ionics 178 (2008) 1939.

15. V.G. Sathe, S. K. Paranjpe, V. Siruguri, A. V. Pimpale, Novel magnetic phase in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$): a neutron diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998) 4045.
16. I. Kivi, P. Möller, H. Kurig, S. Kallip, G. Nurk, E. Lust, Development of porous cathode powders for SOFC and influence of cathode structure on the oxygen electroreduction kinetics. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1455-1458.
17. E. Lust, G. Nurk, S. Kallip, I. Kivi, P. Möller, Electrochemical characteristics of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}|\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ half-cell. *Journal of Solid State Electrochemistry* 9(10) (2005) 674-683.
18. E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, P. Nigu, K. Lust, Optimization of the cathode composition for the intermediate-temperature SOFC. *Journal of the Electrochemical Society* 152(12) (2005) A2306-A2308.
19. S. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Thermal and chemical lattice expansibility of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). *Solid State Ionics* 186 (2011) 37.
20. E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, Electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\text{delta}}$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\text{delta}}$ and $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\text{delta}}$ on $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry* 9(12) (2005) 882-889.
21. I. Kivi, P. Möller, H. Kurig, S. Kallip, G. Nurk, E. Lust, Development of porous cathode powders for SOFC and influence of cathode structure on the oxygen electroreduction kinetics. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1455-1458.
22. H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics* 138 (2000) 79-90.
23. I. Kivi, E. Anderson, P. Möller, G. Nurk, E. Lust, Influence of Microstructural Parameters of LSC Cathodes on the Oxygen Reduction Reaction Parameters. *Journal of the Electrochemical Society* 159(11) (2012) F743-F750.